

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.12.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.07.99 Bulletin 99/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE POULENC AGROCHIMIE —
FR.

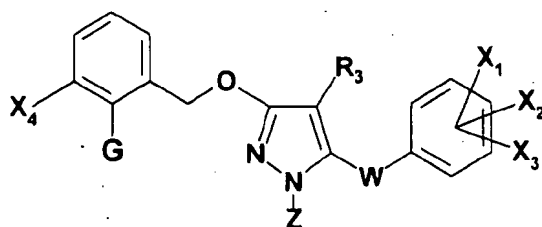
⑦② Inventeur(s) : DESBORDES PHILIPPE, ELLWOOD
CHARLES, PEREZ JOSEPH et VORS JEAN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

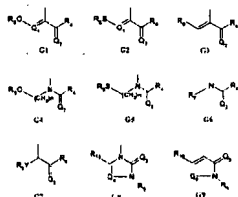
⑤④ NOUVEAUX COMPOSES FONGICIDES.

⑤⑦ Composés fongicides et les compositions les conte-
nant, de formule générale (I) :



dans lesquels les divers symboles représentent des
groupes organiques variés.
Procédés de traitement des végétaux par application de
ces composés.

dans laquelle G est choisi parmi les groupes G1 à G9
suivants:



Nouveaux composés fongicides

5 La présente invention concerne de nouveaux composés comportant un groupement pyrazole, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, et les procédés de contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

Des dérivés comportant un motif pyrazole utilisés pour le contrôle des champignons
10 phytopathogènes des cultures sont notamment connus par les brevets DE 4305502, WO 94/19331, WO 95/34526 et WO 94/00436.

Bien que possédant de bonnes activités fongicides, les composés décrits dans ces brevets ne présentent pas un spectre d'activité fongicide suffisamment large pour le traitement préventif ou curatif des maladies affectant les cultures.

15

Un but de la présente invention consiste à fournir de nouveaux composés fongicides comblant ces lacunes. En effet, il est toujours désirable d'améliorer le spectre d'activité et l'efficacité de tels composés à action fongicide, ou de les renforcer en les associant à d'autres molécules afin d'obtenir un produit plus performant ou encore de prévenir
20 l'apparition de souches fongiques résistantes à ces nouveaux fongicides.

Il est également très souhaitable de disposer de produits fongicides bénéficiant d'une persistance d'action améliorée, de nature à espacer dans le temps le nombre de traitements phytosanitaires nécessaires au bon contrôle des parasites.

Il est dans tous les cas particulièrement avantageux de pouvoir diminuer la quantité
25 de produits chimiques épandus dans l'environnement, tout en assurant une protection performante des cultures contre les attaques fongiques.

Il a maintenant été trouvé qu'un ou plusieurs des objectifs précédents pouvaient être atteints en totalité ou en partie grâce aux composés fongicides selon la présente invention.

30

Un objet de la présente invention est donc de proposer une nouvelle famille de composés comportant un motif 3-(5)-benzyloxy-pyrazole utiles comme fongicides.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxy-pyrazole ayant un large spectre d'action sur
35 les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxy-pyrazole ayant un large spectre d'action sur

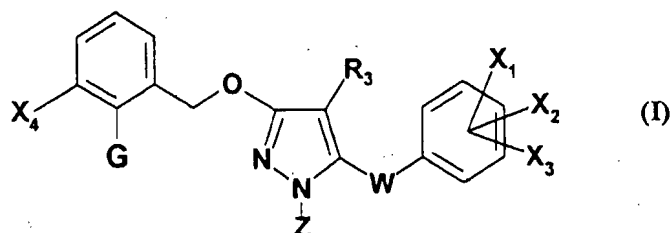
les champignons phytopathogènes des cultures permettant de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures comme le riz, les céréales, les arbres fruitiers, la vigne et la betterave.

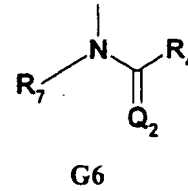
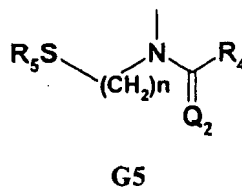
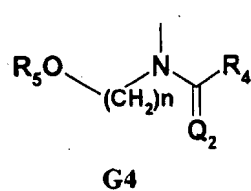
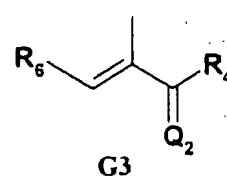
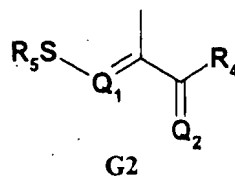
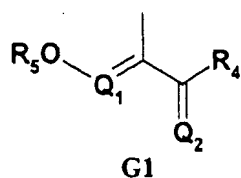
10

Plus particulièrement, l'invention concerne les composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole de formule générale (I) :

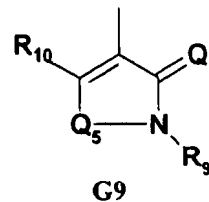
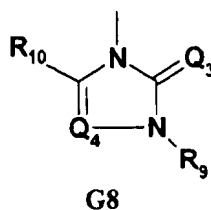
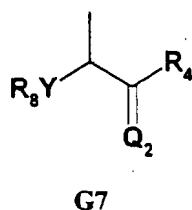


15

dans laquelle G est choisi parmi les groupes G1 à G9 :



20



dans lesquels :

n représente 0 ou 1.

- 5 Q₁ est l'atome d'azote ou le groupe CH,
 Q₂ est l'atome d'oxygène ou de soufre,
 Q₃ est l'atome d'oxygène ou de soufre,
 Q₄ est l'atome d'azote ou le groupe CR₁₁,
 Q₅ est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe NR₁₂,

10

Y est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe amino (NH) ou oxyamino (ONH).

- Z est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un
 groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle,
 15 alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle,
 N,N-dialkylaminoalkyle ; ou

un groupe alcényle, haloalcényle ; ou
 un groupe arylalkyle éventuellement substitué,

20

W est une liaison simple ; ou représente

l'atome d'oxygène, de soufre ou les groupes sulfinyle (SO) ou sulfonyle (SO₂), ou le
 groupe C(R₁)(R₂),

25

X₁, X₂, X₃ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome
 d'halogène ; ou

un groupe hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl ;

ou,

30

un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio,
 haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle,
 cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle,
 alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxy sulfonyl ; ou

un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alcényle, alcynyle,
 alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio ; ou

35

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle,
 N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou

un groupe acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl,
 alkoxy carbonyl inférieur,

X_4 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou
un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxy, haloalkoxy ; ou
les radicaux cyano, nitro.

5

R_1, R_2 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle ; ou

10

un groupe cyano, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, un groupe alkoxy-carbonyl inférieur, alkylthiocarbonyl, haloalkoxy-carbonyl, alkoxythiocarbonyl, haloalkoxythiocarbonyl, alkylthiothiocarbonyl ; ou

15

un groupe aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou bien,

R_1 et R_2 peuvent former ensemble un radical divalent, comme un groupe alkylène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes ; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle inférieurs,

20

R_3 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxy-sulfonyl, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, N,N-dialkylaminoalkyle, cyanoalkyle ; ou

25

un groupe nitro, cyano, azido, thiocyanato, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxy-carbonyl inférieur, 3-oxétanyloxy-carbonyl, alkylthiocarbonyl, haloalkoxy-carbonyl, alkoxythiocarbonyl, haloalkoxythiocarbonyl, alkylthiothiocarbonyl ; ou

30

un groupe alcényle, alcynyle ; ou

un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitués,

R_4 est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle ; ou

35

un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino,

R₅ et R₆ représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle inférieur, ou haloalkyle inférieur.

5 R₇ est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

R₈ est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, alcynyle, formyle, ou acyle,

10 R₉ est l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

15 R₁₀ est un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, ou haloalkylsulfonyl, et

20 R₁₁, R₁₂ sont indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques ; et

25 les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

Dans les définitions qui précèdent et dans la suite de la description, les termes génériques suivants sont utilisés avec les significations suivantes :

- 30
- l'atome d'halogène signifie l'atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode,
 - l'adjectif "inférieur" qualifiant un radical organique, signifie que ce radical possède de 1 à 6 atomes de carbone, à l'exception du radical cycloalkyle où l'adjectif "inférieur" signifie de 3 à 6 atomes de carbone,
 - les radicaux alkyle peuvent être linéaires ou ramifiés,
 - 35 - les radicaux alkyle halogénés peuvent comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes identiques ou différents,
 - le radical acyle signifie alkylcarbonyl, ou cycloalkylcarbonyl,

- l'adjectif "inférieur" qualifiant le terme acyle s'applique à la partie alkyle ou cycloalkyle de ce radical,

- le radical alkylène désigne le radical $-(CH_2)_m-$ où m représente 2, 3, 4 ou 5,

- lorsque le radical amino est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer ensemble un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, de 5 ou 6 atomes,

- lorsque le radical carbamoylé est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer ensemble un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, de 5 ou 6 atomes,

- l'expression "éventuellement substitué" qualifiant un groupe organique s'applique aux différents radicaux constituant ce groupe.

10

Des modes de réalisations préférés de l'invention sont ceux où les produits de formule (I) présentent en outre l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

15 n représente 0

Q_2 est l'atome d'oxygène, et/ou Q_3 est l'atome d'oxygène, et/ou Q_4 est l'atome d'azote, et/ou Q_5 est l'atome d'oxygène;

W est une liaison simple ou l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe $C(R_1)(R_2)$,

Y est l'atome d'oxygène,

20 Z est un groupe alkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclopropyle, méthoxyméthyle, un groupe alcényle, de préférence allyle, un groupe arylalkyle, de préférence benzyle éventuellement substitué,

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, ou les radicaux cyano, trifluorométhyle, méthoxy,

R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, cycloalkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, cyano, cyanoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylamino-alkyle, alkoxy-carbonyl inférieur, N-alkylcarbamoylé, ou N,N-dialkylcarbamoylé,

30 R_3 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkylsulfinyle inférieur, haloalkylsulfinyle inférieur, alkylsulfonyl inférieur, haloalkylsulfonyl inférieur, de préférence un radical méthyle, éthyle, trifluorométhyle, méthylsulfinyle, trifluorométhylsulfinyle, méthylsulfonyl, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoylé, N-alkylcarbamoylé, N,N-dialkylcarbamoylé, ou alkoxy-carbonyl inférieur,

35

R_4 est un groupe alkyle inférieur, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy, méthylamino, ou éthylamino.

R_5 , R_6 , R_8 et R_9 sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, ou propyle,

R_7 est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, propyle, un groupe allyle, ou propargyle,

R_{10} est un atome de chlore, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence méthyle, un groupe alkoxy, alkylthio, de préférence méthoxy, ou méthylthio, et

R_{11} et R_{12} sont indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, allyle, ou propargyle.

Parmi les variantes précédentes, on choisira plus particulièrement les variantes suivantes prises isolément en combinaison :

Z est le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou allyle,

R_1 est l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

R_2 est l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, cyano, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur,

R_3 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical trifluorométhyle, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur, ou alkoxycarbonyl inférieur.

Les composés de formule générale (I) et les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés, peuvent exister sous une ou plusieurs formes d'isomères géométriques selon le nombre de doubles liaisons du composé. Les composés de formule générale (I) où G est le groupe $G1$, $G2$ ou $G3$ peuvent comporter deux isomères géométriques différents notés (E) ou (Z) suivant la configuration de la double liaison. La notation E et Z peut être remplacée respectivement par les termes syn et anti, ou cis et trans. On se rapportera notamment à l'ouvrage de E.Eliel et S.Wilen "Stereochemistry of Organic Compounds" Ed. Wiley (1994) pour la description et l'utilisation de ces notations.

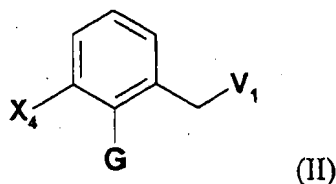
Les composés de formule générale (I) et les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés, peuvent exister sous une ou plusieurs formes d'isomères optiques ou chiraux selon le nombre de centres asymétriques du composé. L'invention
5 concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leur mélanges racémiques et les diastéréoisomères correspondants en mélange ou séparés. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi (E.Eliel ibid.)

10 Les composés de la présente invention de formule générale (I) et les composés éventuellement utilisable à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, peuvent être préparés par au moins l'une des méthodes de préparation générale ci-dessous décrites : méthodes A à H.

15 La préparation des réactifs utilisés dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation générale, est habituellement connue en soi et est habituellement décrite spécifiquement dans l'art antérieur ou d'une manière telle que l'homme de l'art peut l'adapter au but souhaité. L'art antérieur utilisable par l'homme de l'art pour établir les conditions de
20 préparation des réactifs, peut être trouvé dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March Ed. Wiley (1992), "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public.

25 **Méthode A :**

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les autres substituants ayant la définition déjà indiquée, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (II) :

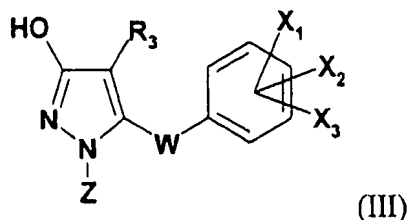


30

dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 ayant les mêmes définitions que celles indiquées pour la formule (I), X_4 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

V_1 est un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate ou haloalkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhylsulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate),

5 avec un composé de formule (III) :



10 Z, W, R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ayant les mêmes définitions que celles indiquées pour la formule (I),

en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant. La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre -80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un hydrocarbure aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane; un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, les xylènes, les halogénobenzènes; un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane; un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane; un ester comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile; un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproplylène urée, le diméthylsulfoxyde; ou l'eau. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi utilisés.

25 La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

30 Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme l'hydroxyde de sodium, de potassium, de césium ou de calcium; les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le ter-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydruire de sodium, de potassium ou de césium; les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le carbonate de sodium, de potassium, de calcium ou le bicarbonate de sodium, de potassium ou de calcium; les bases organiques, de préférences azotées, comme la pyridine, les alkylpyridines, les alkylamines comme la

triméthylamine, la triéthylamine ou la diisopropyléthylamine, les dérivés aza comme le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, les dérivés organométalliques comme les alkylolithiens de préférence le butyllithium, les halogénures d'alkylmagnésium ou le diisopropylamidure de lithium.

5

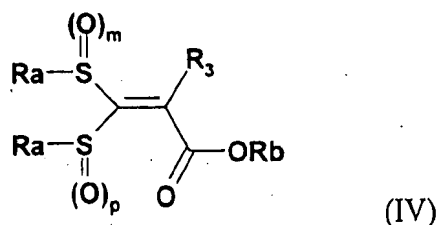
Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (II) et de formule (III). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (III)/(II) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

10

Les intermédiaires de synthèse de formule (III) ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, et les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des ces composés sont nouveaux et, à ce titre, font également partie de l'invention.

15

Les 3-hydroxy-1H-pyrazoles de formule (III) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, Z, R₃, X₁, X₂ et X₃ ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IV) :

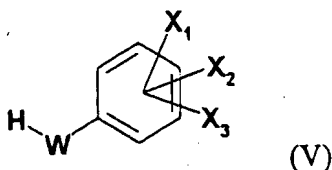


20

dans laquelle m = 1 ou 2, p = 0, 1 ou 2, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R₃ ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec successivement/simultanément, un phénol ou thiophénol de formule (V) :

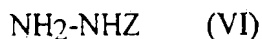
25



dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, X₁, X₂ et X₃ ont la même définition que celles indiquées pour la formule (I),

30

puis/et avec une hydrazine de formule (VI) :



5 pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée pour la formule (I).

La condensation du phénol ou thiophénol de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), sur le composé de formule (IV) dans laquelle $m = 1$ ou 2 , $p = 0$, 1 ou 2 , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R_3 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peut être réalisée dans des conditions similaires ou identiques aux conditions de condensation entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III).

15 L'hydrazine de formule (VI) pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peut être ajoutée simultanément ou successivement aux composés de formule (IV) dans laquelle $m = 1$ ou 2 , $p = 0$, 1 ou 2 , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R_3 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), et de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, X_1 , X_2 , X_3 ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), dans les conditions similaires à celles précédemment décrites.

Les composés de formule (IV) dans laquelle $m = 1$ ou 2 , $p = 0$, 1 ou 2 , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R_3 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule (IV) dans laquelle $m = 0$ et $p = 0$, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R_3 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), au moyen d'un équivalent ou plus d'un agent d'oxydation comme les peroxydes organiques de préférence l'acide peracétique, l'acide 3-chloroperbenzoïque, les peroxydes minéraux, de préférence le persulfate de potassium, les hydroperoxydes comme le peroxyde d'hydrogène, les oxychlorures minéraux ou l'oxygène, en présence ou non d'un catalyseur dans un solvant inerte selon J. March *ibid.*, pages 1201-1203.

35 Les composés de formule (IV) dans laquelle $m = 0$ et $p = 0$, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R_3 ayant la même

définition que celle indiquée pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

Les phénols ou thiophénols de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

Les hydrazines de formule (VI) dans laquelle Z a la même définition que celle indiquée pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

Les 3-hydroxy-1H-pyrazoles de formule (III) dans laquelle W est une liaison simple ou le groupe $C(R_1)(R_2)$, Z, R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

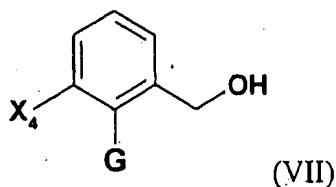
Les composés de formule (II) dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), X_4 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et V_1 est un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhyl-sulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate), seront par convention, pour la suite de la description des méthodes de préparation, désignés par le terme générique de "dérivés d'halogénures de benzyles".

Les dérivés d'halogénures de benzyles de formule (II) peuvent être préparés suivant des méthodes connues en soi. Ces différentes méthodes ou l'art antérieur s'y rapportant sera explicité dans la méthode H.

Méthode B :

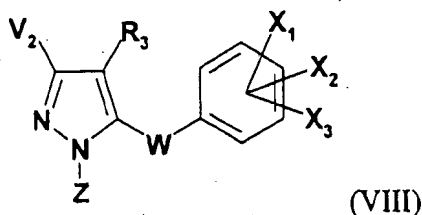
25

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R_4 est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), X_4 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact d'un composé de formule (VII) :



dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R₄ est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), X₄ ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec un composé de formule (VIII) :



Z, W, R₃, X₁, X₂ et X₃ ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), V₂ étant un atome d'halogène de préférence un atome de chlore.

Cette réaction est conduite en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant. La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre -80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile, un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproplylène urée, ou bien le diméthylsulfoxyde. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi être utilisés.

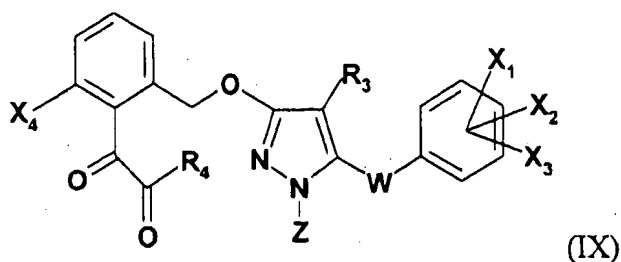
La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydruire de sodium, de potassium ou de césium, les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme le tert-butylate de potassium.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (VII) et de formule (VIII). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (VII)/(VIII) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

Méthode C :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G3, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R₆ est un
 5 groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IX) :



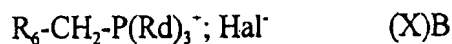
10 R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec un réactif de Wittig-Horner de formule (X)A :



R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_c étant un groupe alkyle inférieur, phényle ou benzyle,

20 ou bien avec un réactif de Wittig de formule (X)B :



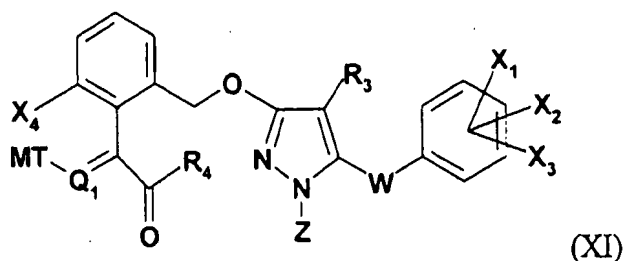
25 R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_d étant un groupe phényle éventuellement substitué, Hal⁻ étant un ion halogénure,

par action d'un ou plus équivalents d'une base comme les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence l'éthylate de sodium, le méthylate de sodium ou le tert-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux de préférence l'hydruire de sodium ou de potassium, d'un dérivé organométallique comme les
 30 alkylolithiens de préférence le butyllithium, les halogénures d'alkylmagnésium ou le diisopropylamidure de lithium dans un solvant aprotique comme les éthers de préférence le diéthyléther ou le tétrahydrofurane à une température de -78°C à 50°C de préférence -70°C à 20°C selon J.March ibid., pages 956-963 ou le brevet WO 95/29896.

Les réactifs de Wittig-Horner de formule (X)A et les réactifs de Wittig de formule (X)B peuvent être obtenus suivant des procédés connus en soi.

Méthode D :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G1 ou G2, Q₁ étant l'atome d'azote ou le groupe CH, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R₃ est un groupe haloalkyle inférieur, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact d'un composé de formule (XI) :



dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux, Q₁ étant l'atome d'azote ou le groupe CH, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W, R₃, X₁, X₂, X₃ et X₄ ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I),

avec un composé halogéné de formule CH_q(Hal)_{4-q} où q = 1 ou 2 et Hal désigne les atomes d'halogènes identiques ou différents entre eux et dont l'un d'entre eux au moins est l'atome de chlore ou de brome,

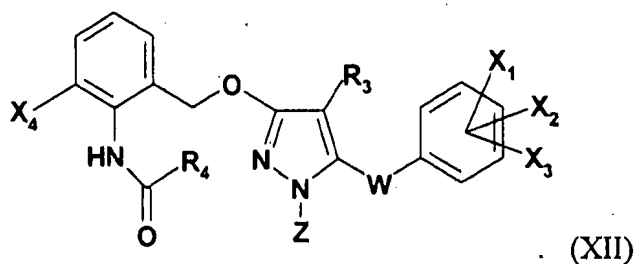
dans un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproplylène urée, ou bien le diméthylsulfoxyde en présence ou non d'une quantité catalytique d'ion iodure, à une température comprise entre -20°C et 250°C de préférence 25°C à 150°C ou au reflux du solvant. Cette réaction est notamment décrite dans les brevets DE 44 24 788 et WO 96/06072.

Les composés de formule (XI) dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux, Q₁ étant l'atome d'azote, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W, R₃, X₁, X₂, X₃ et X₄ ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être facilement obtenu à partir des composés de formule (IX), dans laquelle R₄ est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), par action de l'hydroxylamine et d'une base selon J.March, ibid. pages 906-907.

Les composés de formule (XI) dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux, Q₁ étant le groupe CH, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W, R₃, X₁, X₂, X₃ et X₄ ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I) peuvent être notamment préparés d'une manière similaire au brevet EP 176826.

Méthode E :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G4 dans lequel n = 1, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par réaction entre un composé de formule (XII):



dans laquelle R₄ est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), avec un réactif de formule (XIII):

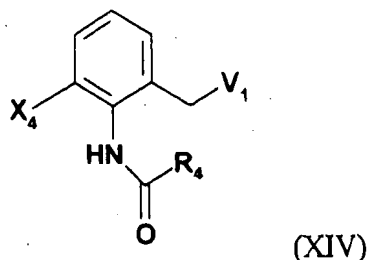


dans laquelle V₁ est un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), R₅ ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

par action d'un ou plusieurs équivalents de base comme les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, les carbonates et les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, éventuellement en présence d'un catalyseur de transfert de phase tel qu'un ammonium quaternaire, dans un solvant aprotique comme les éthers de préférence le diéthyléther ou le tétrahydrofurane à une température de -78°C à 40°C de préférence comprise entre -20 et 25°C.

Les composés de formule générale (XII), dans laquelle R₄ est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles

indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par réaction d'un composé de formule générale (XIV) :



dans laquelle R_4 est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, X_4 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), V_1 est un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhylsulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate),

avec un composé de formule (III) défini ci-dessus, Z , W , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I).

Les conditions générales de condensation entre le composé de formule (XIV) et composé de formule (III) sont similaires ou identiques aux conditions de condensation entre le composé de formule (II) et composé de formule (III) décrites dans la méthode A.

Les composés de formule générale (XIV) peuvent être obtenus selon la référence EP 498396.

Méthode F :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe $G1$ à $G7$ et R_4 est le groupe alkylamino ou dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule générale (I) pour lequel G est le groupe $G1$ à $G7$ et R_4 est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec une alkylamine ou dialkylamine de préférence la méthylamine, dans un solvant alcoolique comme le méthanol, l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol, à une température de -50°C à 100°C ou au point d'ébullition du solvant choisi. Il est généralement avantageux d'utiliser un excès de 1 à 5 équivalents de préférence 1,1 à 2 équivalents d'alkyl- ou dialkylamine par rapport au composé de formule générale (I) pour lequel G est le groupe $G1$ à $G7$ et R_4 est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I).

Méthode G :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels W est le groupe sulfoxyde (SO) ou sulfone (SO₂) et G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9, Q₂ et Q₃ étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la
 5 formule (I), peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule générale (I) pour lesquels W est l'atome de soufre, G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9, Q₂ et Q₃ étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), au moyen d'un équivalent ou plus d'un agent d'oxydation comme les
 10 peroxydes organiques de préférence l'acide peracétique, l'acide 3-chloroperbenzoïque, les peroxydes minéraux, les hydroperoxydes comme le peroxyde d'hydrogène, les oxychlorures minéraux ou l'oxygène, en présence ou non d'un catalyseur dans un solvant inerte selon J.March ibid., pages 1201-1203.

Méthode H : (Dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II))

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) peuvent être préparés suivant de très nombreuses méthodes connues en soi.

On citera à titre d'exemples, non limitatifs et non exhaustifs, différents brevets décrivant les procédés de préparation des dérivés d'halogénures de benzyles de formule
 20 (II) :

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G1 ou G2 de stéréochimie (E) ou (Z), peuvent être préparés selon les descriptions des brevets EP 426460, EP 398692, EP 617014, EP 585751, EP 487409, EP 535928, DE 4305502,

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G3 de
 25 stéréochimie (E) ou (Z), sont connus selon le brevet WO 96/16943,

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G4, G5 ou G6, sont connus selon les brevets EP 498396, EP 619301, WO 93/15046,

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G7, sont connus selon les brevets WO 95/27693, WO 96/07633,

30 Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G8 ou G9, sont connus selon le brevet WO 9514009.

L'invention concerne également des compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active de formule (I).

35

Les compositions fongicides selon l'invention comprennent, outre la matière active de formule (I), les supports solides ou liquides, acceptables en

agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... Plus généralement les matières actives peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... Plus généralement les matières actives peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensioactif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette description sont des pourcentages pondéraux.

Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées sous forme de poudres pour poudrage; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

Exemple SC 1 :

5	- matière active	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
10	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
	- eau	316,5 g

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

30

Exemple PM 1

	- matière active	50%
	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
35	- craie (support inerte)	42,5%

Exemple PM 2 :

	- matière active	10%
5	- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant)	0,75%
	- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)	12%
	- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

10

Exemple PM 3 :

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions suivantes :

	- matière active	75%
15	- agent mouillant	1,5%
	- agent dispersant	8%
	- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

Exemple PM 4 :

20	- matière active	90%
	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

Exemple PM 5 :

25	- matière active	50%
	- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
	- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
	- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

30

Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

35

Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersables dans l'eau qui sont également compris dans le cadre de l'invention.

5 Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

10 Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensioactifs conférant au granulé des propriétés de dispersabilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, 15 celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors avantageusement accompagnée d'agents tensioactifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin 20 ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoylnaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

25 Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit fluide, atomiseur, extrusion, etc...). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la 30 matière active.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

Exemple GD1 : Granulés dispersables

35 Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La

poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granules d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

5

Exemple GD2 : Granulés dispersables

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

	- matière active	75%
	- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium)	2%
10	- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
	- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granules de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

15

Ces granules peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granules ou suspensions aqueuses.

20

Les composés de l'invention peuvent aussi être mélangés avec un ou plusieurs insecticides, fongicides, bactéricides, nématicides, acaricides attractants ou phéromones ou autres composés à activité biologique. Les mélanges ainsi obtenus ont une activité à spectre élargi. Les mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement avantageux, notamment les mélanges avec le carbendazim, le thiuram, la dodine, le manèbe, le mancozèbe, le benomyl, le cymoxanil, la fenpropidine, le fenpropimorph, le triadimefon, le captane, le captafol, le folpel, le thiophanate, le thiabendazole, le phosétyl-Al, le chlorothalonil, le dichloran, le métalaxyl, l'iprodione, l'oxadixyl, la vinchlozoline, le tébuconazole, le bromuconazole, le triticonazole, le difenconazole, le diniconazole, le metconazole, le penconazole, le propiconazole, le prochloraz, le fénarimol, le triadiménol, le furalaxyl, les dérivés du cuivre comme l'hydroxyde et l'oxychlorure, le probénazole.

25

30

35

Les compositions selon l'invention sont également utiles pour traiter les semences de céréales (blé, seigle, triticales et orge notamment), de pomme de

terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers (notamment de résineux).

On notera à ce propos que dans le jargon de l'homme de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines. Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

L'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les semences des végétaux ou sur les feuilles de végétaux ou sur les sols où l'on fait ou où l'on souhaite faire pousser les végétaux, une quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une matière active de formule (I), de préférence sous forme d'une composition fongicide selon l'invention.

Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

L'invention concerne enfin une méthode de protection à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisée en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'invention.

Parmi les produits de multiplications des végétaux concernés, on peut citer notamment les semences ou graines, et les tubercules.

On préfère mettre en oeuvre la méthode selon l'invention dans le cas des semences.

Comme cela a été indiqué précédemment, les modalités de recouvrement des produits de multiplication des végétaux, notamment des semences, sont bien connues dans l'art et font appel en particulier aux techniques de pelliculage ou d'enrobage.

Les produits et compositions selon l'invention peuvent aussi s'appliquer en application foliaire sur les cultures végétales.

Parmi les végétaux visés par la méthode selon l'invention, on peut citer:

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*, *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*) ;

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), le piétin-échaudage (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariose du pied (*F. culmorum*, *F. graminearum*), le rhizoctone (*Rhizoctonia cerealis*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei tritici*), les rouilles (*Puccinia striiformis* et *Puccinia recondita*) et les septorioses (*Septoria tritici* et *Septoria nodorum*) ;

- le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge.

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*),

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), les helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei hordei*), la rouille naine (*Puccinia hordei*) et la rhynchosporiose (*Rhynchosporium secalis*) ;

- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*) et certaines viroses (virus Y) ;

- le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la pourriture noire des racines (*Thielaviopsis basicola*) ;

- le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : l'anthracnose (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), la fusariose (*Fusarium oxysporum*), la pourriture grise (*Botrytis cinerea*) ;

- le colza, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : *Phoma lingam* et *Alternaria brassicae* ;

- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences :
(*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. et *Gibberella fujikuroi*) ;

- le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences :
5 *Alternaria linicola* ;

- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis
(*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).

Le blé et l'orge sont les végétaux préférés pour la mise en oeuvre de la méthode selon l'invention.

10

La dose de composition appliquée est, en général, de façon avantageuse telle que la dose de matière active est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

15

Dans le cas des traitements de végétaux, des doses de 10 à 800 g / ha, de préférence 50 à 300 g / ha sont généralement appliqués en traitement foliaire.

Les exemples suivants illustrent la présente invention :

20

Exemple 1 :

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

25

Etape 1 :

Préparation de [(méthylsulfonyl)(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle

30

17,7 g de [bis(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle sont dissous dans 150 ml de chloroforme. Le milieu est refroidi à 0 °C et 37 g d'acide 3-chloroperbenzoïque à 70% en peracide, sont ajoutés par portions. Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 0°C puis versé sur 150 ml de soude normale et 150 ml d'eau. La phase chloroformique est décantée et la phase aqueuse réextraite deux fois au chloroforme. L'ensemble des phases chloroformiques est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 8,62 g d'une huile jaune. Une chromatographie sur silice permet d'obtenir 4,6 g du composé attendu sous forme d'un solide crème. F = 65°C (on désigne par cette expression le point de fusion).

35

Etape 2 :

Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole

3,66 g du composé précédent sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofuranne. Le milieu est refroidi à 0 °C et sont ajoutés successivement, 1,28 g de phénol puis 1,52 g de tertibutylate de potassium. Le milieu réactionnel de couleur orange est agité à 20°C pendant 2 heures. Après un nouveau refroidissement à 0°C du milieu réactionnel, 0,62 g de méthylhydrazine est ajouté. Après 15 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 25 ml d'acide chlorhydrique normal et 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 3 g d'une huile brune qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,7 d'un solide jaune. Une recristallisation dans le méthanol du solide impur donne 0,45 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 156°C.

Etape 3 :

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

0,57 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissous dans 20 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 0,5 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 0,55 g de carbonate de potassium dans 20 ml de diméthylformamide sec. Après 21 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 1 g d'une huile incolore qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,57 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 108 °C.

Exemple 2 :

Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

Etape 1 :

Préparation de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole

2,0 g de 3-hydroxy-1-méthyl-4-méthoxycarbonyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 1, sont mis en suspension dans 110 ml d'une solution à 30 % en acide bromohydrique dans l'acide acétique. le milieu réactionnel est porté à reflux pendant

15 heures. Après refroidissement, le milieu est progressivement versé sur une solution saturée en bicarbonate de sodium. Le pH de la phase aqueuse est ramené à 7 et la phase aqueuse est réextraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée puis concentrée pour laisser 1,27 g d'un solide beige. Le solide est recristallisé dans 15 ml d'éther diisopropylique et 1 ml de méthanol, pour donner 0,78 g du composé attendu sous forme d'un solide beige. F = 80°C.

Etape 2 :

Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

0,46 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissous dans 10 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 0,3 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 0,44 g de carbonate de potassium dans 10 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 0,71 g d'une huile incolore qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,40 g du composé attendu sous forme d'une huile incolore. $n_D^{21} = 1,5679$ (21°C) (on désigne par ces expressions l'indice de réfraction à 21°C en utilisant comme lumière la raie D du sodium).

Exemple 3 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl] acétate de méthyle

Etape 1 :

Préparation de [bis(méthylsulfinyl)méthylène]propanedioate de diméthyle

41 g de [bis(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle sont mis en suspension dans 1 litre de méthanol. À 0°C, sont ajoutés en 2 heures, en maintenant cette température, 107 g d'Oxone à 45 % en persulfate de potassium en solution dans 1 litre d'eau. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 5 heures à température ambiante. Après addition de 50 ml d'une solution aqueuse à 37 % de bisulfite de sodium, le milieu est versé sur 2,5 litres de saumure et est réextrait six fois par 500 ml d'acétate d'éthyle. L'ensemble des phases organiques est lavé à la saumure, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 46,7 g d'un solide jaune. Le solide est recristallisé dans 400 ml d'un mélange

1/2 d'éther diisopropylique/chloroforme pour donner 18,8 g du composé attendu sous forme d'un solide jaune. F = 163°C.

Etape 2 :

5 Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazole

1,9 g du composé précédent sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. Le milieu est refroidi à 0 °C et sont ajoutés successivement, 0,77 g de thiophénol puis 0,96 g de carbonate de potassium. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2
10 heures. Le milieu réactionnel est à nouveau refroidi à 0 °C et 0,32 g de méthylhydrazine est ajouté. Après 17 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 20 ml d'acide chlorhydrique normal et 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation
15 laisse 1,73 g d'une poudre blanche qui est recristallisée dans 30 ml de méthanol pour donner 1,0 g d'un solide blanc duveteux. F = 160°C.

Etape 3 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl] acétate de méthyle
20

1,62 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl]acétate de méthyle sont ajoutés à 1,5 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,57 g de carbonate de potassium dans 40 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange
25 est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2 g d'un brut qui est chromatographié sur silice pour donner 1,59 g de cristaux. Ces cristaux sont recristallisés dans un mélange de 20 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml d'éther diisopropylique pour donner 1,17 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 110°C.

30

Exemple 4 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

35

Etape 1 :

Préparation de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazole

1/2 d'éther diisopropylique/chloroforme pour donner 18,8 g du composé attendu sous forme d'un solide jaune. F = 163°C.

Etape 2 :

5 Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

1,9 g du composé précédent sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. Le milieu est refroidi à 0 °C et sont ajoutés successivement, 0,77 g de thiophénol puis 0,96 g de carbonate de potassium. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2
10 heures. Le milieu réactionnel est à nouveau refroidi à 0 °C et 0,32 g de méthylhydrazine est ajouté. Après 17 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 20 ml d'acide chlorhydrique normal et 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation
15 laisse 1,73 g d'une poudre blanche qui est recristallisée dans 30 ml de méthanol pour donner 1,0 g d'un solide blanc duveteux. F = 160°C.

Etape 3 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl] acétate de méthyle
20

1,62 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl]acétate de méthyle sont ajoutés à 1,5 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,57 g de carbonate de potassium dans 40 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange
25 est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2 g d'un brut qui est chromatographié sur silice pour donner 1,59 g de cristaux. Ces cristaux sont recristallisés dans un mélange de 20 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml d'éther diisopropylique pour donner 1,17 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 110°C.

30

Exemple 4 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

35

Etape 1 :

Préparation de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

10,57 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3, sont mis en suspension dans 40 ml de N-méthylpyrrolidone. 1,7 g de chlorure de lithium et 0,72 g d'eau sont ajoutés et le milieu réactionnel porté à 170 °C pendant 90 minutes. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé sur 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée puis concentrée pour laisser 6,4 g d'un solide marron clair. Le solide est recristallisé dans 85 ml de méthanol, pour donner 2,25 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 178-180°C.

Étape 2 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

1,51 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl] acétate de méthyle sont ajoutés à 1,1 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,46 g de carbonate de potassium dans 40 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 1,92 g d'un brut qui est chromatographiée sur silice pour donner 1,14 g d'une huile. Cette huile est précipitée par trituration avec 10 ml d'éther diisopropylique et donne 0,9 g du composé attendu sous forme d'un solide crème. F = 72°C.

Exemple 5 :

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

Étape 1 :

Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazole

3,8 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3, sont dissous dans 25 ml de chloroforme. Le milieu est refroidi à 0 °C et 7,4 g d'acide 3-chloroperbenzoïque à 70 % en peracide, sont ajoutés par portions. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 jours à température ambiante puis le solide en suspension est filtré et le filtrat est versé sur 150 ml de saumure et 30 ml de soude normale. La phase chloroformique est décantée et la phase aqueuse réextraite deux fois au

chloroforme. L'ensemble des phases chloroformiques est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 2,74 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc cotonneux. F = 160°C.

5 **Étape 2 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

1,0 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissout dans
10 20 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 1,03 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazole obtenus comme ci-dessus et 0,97 g de carbonate de potassium dans 20 ml de diméthylformamide sec. Après 12 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de
15 magnésium. L'évaporation suivie d'une chromatographie sur silice, laisse 1,05 g du composé attendu sous forme d'une huile incolore qui cristallise progressivement. F = 105 °C.

Exemple 6 :

20 Préparation de 2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-4-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3H-1,2,4-triazol-3-one

2,34 g de 4-[2-(bromométhyl)phényl]-2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-3H-1,2,4-triazol-3-one dissous dans 30 ml de diméthylformamide sec sont ajoutés à 1,45 g de 3-
25 hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3 et 1,57 g de carbonate de potassium dans 30 ml de diméthylformamide sec. Après 17 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2,9 g d'une huile qui est
30 chromatographiée sur silice pour donner 1,41 g du composé attendu sous forme d'une huile. $n_D = 1,5870$ (25°C).

Les exemples suivants pour lesquels G est le groupe G1, Q₂ est l'atome d'oxygène, R₃ est le groupe méthyle et X₄ est l'atome d'hydrogène, la double liaison étant de stéréochimie
35 (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 1 à 5, et illustrent la présente invention :

chloroforme. L'ensemble des phases chloroformiques est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 2,74 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc cotonneux. $F = 160^{\circ}\text{C}$.

5 **Étape 2 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

1,0 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissout dans
 10 20 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 1,03 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazole obtenus comme ci-dessus et 0,97 g de carbonate de potassium dans 20 ml de diméthylformamide sec. Après 12 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de
 15 magnésium. L'évaporation suivie d'une chromatographie sur silice, laisse 1,05 g du composé attendu sous forme d'une huile incolore qui cristallise progressivement. $F = 105^{\circ}\text{C}$.

Exemple 6 :

20 Préparation de 2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-4-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3H-1,2,4-triazol-3-one

2,34 g de 4-[2-(bromométhyl)phényl]-2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-3H-1,2,4-triazol-3-one dissous dans 30 ml de diméthylformamide sec sont ajoutés à 1,45 g de 3-
 25 hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3 et 1,57 g de carbonate de potassium dans 30 ml de diméthylformamide sec. Après 17 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2,9 g d'une huile qui est
 30 chromatographiée sur silice pour donner 1,41 g du composé attendu sous forme d'une huile. $n_D = 1,5870$ (25°C).

Les exemples suivants pour lesquels G est le groupe G1, Q₂ est l'atome d'oxygène, R₂ est le groupe méthyle et X₄ est l'atome d'hydrogène, la double liaison étant de stéréochimie
 35 (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 1 à 5, et illustrent la présente invention :

Exemple	Q ₁	R ₁	Z	R ₂	W	X ₁ , X ₂ , X ₃	F (°C) n _D (T °C)
7	CH	OMe	Me	COOMe	S	H	118
8	CH	OMe	Me	H	S	H	104
9	CH	OMe	Me	COOMe	S(O)	H	60
10	CH	OMe	Me	COOMe	S	2-chloro	132
11	CH	OMe	Me	COOMe	S	3-chloro	139
12	N	OMe	Me	COOMe	O	H	150
13	N	OMe	Me	H	O	H	1,5640 (21°C)
14	N	OMe	Me	COOMe	S(O) ₂	H	128
15	N	OMe	Me	COOMe	S	2-chloro	120
16	N	NHMe	Me	COOMe	O	H	130
17	N	NHMe	Me	H	O	H	140
18	N	NHMe	Me	COOMe	S	H	1,5828 (23 °C)
19	N	NHMe	Me	H	S	H	84
20	N	NHMe	Me	COOMe	S(O) ₂	H	1,5642 (22 °C)
21	N	NHMe	Me	COOMe	S	2-chloro	50

Exemple 22 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(5-benzyl-1-méthyl-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

5

Etape 1 :

Préparation de 5-benzyl-3-hydroxy-1-méthyl-1*H*-pyrazole

2,8 g de 5-benzyl-3-hydroxy-1H-pyrazole préparé suivant J.Chem.Soc. Perkin Trans. I, (1980), 1619, sont ajoutés à 1,0 g de pastilles de potasse à 85 % dissout dans 60 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure à température ambiante. 2,1 g d'iodure de méthyle sont ensuite ajoutés progressivement et le milieu est porté au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le méthanol est évaporé et le résidu repris par 50 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse une huile qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,5 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. $F = 138^{\circ}\text{C}$.

10

Etape 2 :

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(5-benzyl-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

15 1,20 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl] acétate de méthyle sont ajoutés à 0,8 g de 5-benzyl-3-hydroxy-1-méthyl-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,16 g de carbonate de potassium dans 50 ml de diméthylformamide sec. Après 3 heures de réaction à 60°C , le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium.
20 L'évaporation et chromatographie sur silice du brut, donne 0,5 g du composé attendu sous forme d'une huile jaune. $n_D = 1,5735$ (24°C).

Exemple 23 :

25 Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phényl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

24,6 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle sont dissous dans 300 ml de diméthylformamide sec. Successivement, 15 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phényl-1H-pyrazole préparé selon Chem.Ber., (1978), 111, 796, et 23,7 g de carbonate de potassium sont ajoutés et le milieu est porté à 60°C pendant 4 heures. Après
30 refroidissement, le mélange est versé dans 1000 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 35 g d'une huile jaune qui est chromatographiée sur silice pour donner 13,0 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. $F = 117^{\circ}\text{C}$.

35

Les exemples suivants pour lesquels W est une liaison simple et les groupes G1 et G3 étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique à l'exemple 23, et illustrent la présente invention :

Exemple	Gn	Z	R ₃	W	X ₁ ,X ₂ , X ₃ ,X ₄	F (°C) n _D (T °C)
24	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	90
25	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =NHMe	H	H	liaison simple	H	1,5650 (18°C)
26	G3 Q ₂ =O; R ₆ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5770 (24°C)
27	G4 Q ₂ =O; n=0 R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5680 (23°C)
28	G7 Q ₂ =O; Y=O R ₈ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5720 (25°C)
29	G8 Q ₃ =O; Q ₄ =N R ₉ =Me; R ₁₀ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5840 (25°C)

5

Exemple B1 : Test *in vivo* sur *Plasmopora viticola* (mildiou de la vigne):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 10
- matière active : 60 mg
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
 - acétone : 5 ml
 - on complète à 60 ml d'eau.

Les exemples suivants pour lesquels W est une liaison simple et les groupes G1 et G3 étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique à l'exemple 23, et illustrent la présente invention :

Exemple	Gn	Z	R ₃	W	X ₁ ,X ₂ , X ₃ ,X ₄	F (°C) n _D (T °C)
24	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	90
25	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =NHMe	H	H	liaison simple	H	1,5650 (18°C)
26	G3 Q ₂ =O; R ₆ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5770 (24°C)
27	G4 Q ₂ =O; n=0 R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5680 (23°C)
28	G7 Q ₂ =O; Y=O R ₈ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5720 (25°C)
29	G8 Q ₃ =O; Q ₄ =N R ₉ =Me; R ₁₀ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5840 (25°C)

5

Exemple B1 : Test *in vivo* sur *Plasmapora viticola* (mildiou de la vigne):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 10
- matière active : 60 mg
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
 - acétone : 5 ml
 - on complète à 60 ml d'eau.

Les exemples suivants pour lesquels W est une liaison simple et les groupes G1 et G3 étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique à l'exemple 23, et illustrent la présente invention :

Exemple	Gn	Z	R ₃	W	X ₁ ,X ₂ , X ₃ ,X ₄	F (°C) n _D (T °C)
24	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	90
25	G1 Q ₁ =N; Q ₂ =O R ₅ =Me; R ₄ =NHMe	H	H	liaison simple	H	1,5650 (18°C)
26	G3 Q ₂ =O; R ₆ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5770 (24°C)
27	G4 Q ₂ =O; n=0 R ₅ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5680 (23°C)
28	G7 Q ₂ =O; Y=O R ₈ =Me; R ₄ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5720 (25°C)
29	G8 Q ₃ =O; Q ₄ =N R ₉ =Me; R ₁₀ =OMe	H	H	liaison simple	H	1,5840 (25°C)

5

Exemple B1 : Test *in vivo* sur *Plasmopora viticola* (mildiou de la vigne):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 10 - matière active : 60 mg
 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
 - acétone : 5 ml
 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse similaire ne contenant pas la matière active.

Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (100 000 spore par cm³) de *Plasmapora viticola* obtenue à partir de feuilles de vigne présentant des symptômes de mildiou.

Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant cinq jours à 20-22 °C environ sous 90-100 % d'humidité relative.

La lecture se fait sept jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 5 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 2, 4, 8, 13, 17, 19, 23 et 24.

Exemple B2 : Test *in vivo* sur *Puccinia recondita* (rouille du blé):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Scipion), en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12 °C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (150 000 spore par cm³) de *Puccinia recondita*. Cette suspension est obtenue à partir de plants contaminés.

Les plants de blé contaminés sont ensuite mis en incubation pendant 24 heures à 20 °C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant sept à quatorze jours à 60 % d'humidité relative.

La lecture se fait entre le 8^{ème} et le 15^{ème} jour après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26 et 29.

10 **Exemple B3 :** Test *in vivo* sur *Septoria tritici* (septoriose du blé):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 15 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

20 Du blé (variété Scipion) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

25 Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spore par cm³) de *Septoria tritici*. Les spores sont récoltées à partir d'une culture liquide âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 20 °C environ, en atmosphère humide puis pendant vingt jours à 90% d'humidité relative.

30 La lecture se fait vingt-et-un jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 2, 4, 8, 13, 17, 19, 24, 25, 26, 28 et 29.

35 **Exemple B4 :** Test *in vivo* sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- 5 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Scipion) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation
10 de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spore par cm³) de *Septoria nodorum*. Les spores sont récoltées
15 à partir d'une culture liquide âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 20°C environ, en atmosphère humide puis pendant quatorze jours à 90% d'humidité relative.

La lecture se fait quinze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

20 Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 2, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 17, 19, 23, 24, 25 et 29.

Exemple B5 : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis fsp tritici* (oïdium du blé):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester
25 ayant la composition suivante:

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- 30 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Audace) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation
35 de la suspension aqueuse ci-dessus

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on saupoudre les plants de blé avec des spores d'*Erysiphe graminis*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La lecture se fait sept à quatorze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

5 Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 2, 4, 19, 23, 25 et 29.

Exemple B6 : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis fsp hordei* (oïdium de l'orge):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester
10 ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml

- acétone : 5 ml

15 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

De l'orge (variété Express) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation
20 de la suspension aqueuse ci-dessus

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on saupoudre les plants d'orge avec des spores d'*Erysiphe graminis*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

25 La lecture se fait sept à quatorze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 3, 4, 5, 8, 14, 19, 20, 24, 25, 26, 28 et 29.

30 **Exemple B7 :** Test *in vivo* sur *Pyrenophora teres* (helminthosporiose de l'orge):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg

35 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml

- acétone : 5 ml

- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

De l'orge (variété Express), en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation
5 de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (12 000 spore par cm³) de *Pyrenophora teres*. Cette suspension est
10 obtenue à partir de plants contaminés.

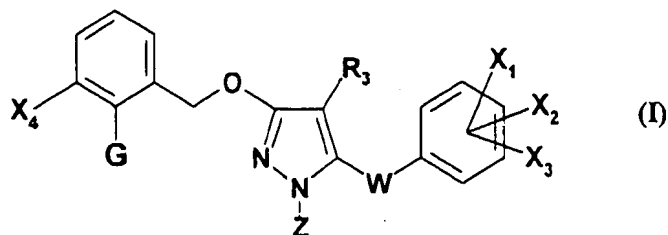
Les plants d'orge contaminés sont ensuite mis en incubation pendant 24 heures à 20°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant sept à quatorze jours à 80% d'humidité relative.

La lecture se fait entre le 8^{ème} et le 15^{ème} jour après la contamination, en comparaison
15 avec les plants témoins.

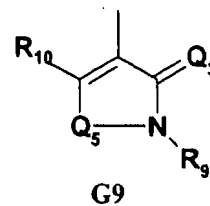
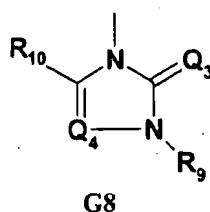
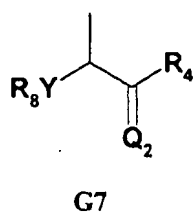
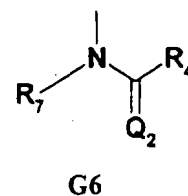
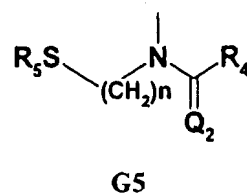
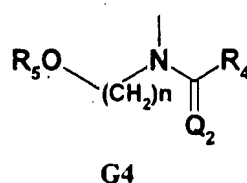
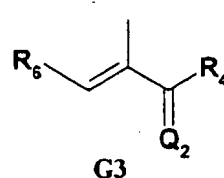
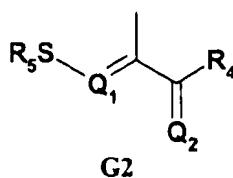
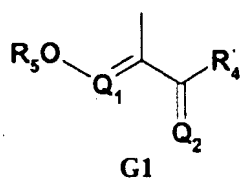
Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 1, 2, 4, 5, 8, 9, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26 et 29.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composés de formule générale (I) :



dans laquelle G est choisi parmi les groupes G1 à G9 :



dans lesquels :

n représente 0 ou 1,

Q₁ est l'atome d'azote ou le groupe CH,

Q₂ est l'atome d'oxygène ou de soufre,

Q₃ est l'atome d'oxygène ou de soufre,

Q₄ est l'atome d'azote ou le groupe CR₁₁.

Q, est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe $\text{NR}_{1,2}$,

Y est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe amino (NH) ou oxyamino (ONH),

5 Z est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle ; ou

un groupe alcényle, haloalcényle ; ou

10 un groupe arylalkyle éventuellement substitué,

W est une liaison simple ; ou représente

l'atome d'oxygène, de soufre ou les groupes sulfinyle (SO) ou sulfonyle (SO_2), ou le groupe $\text{C}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$,

15

X_1 , X_2 , X_3 sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyl ; ou,

20

un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxysulfonyl ; ou

25

un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio ; ou

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou

un groupe acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl inférieur,

30

X_4 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxy, haloalkoxy ; ou

les radicaux cyano, nitro,

35

R_1 , R_2 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur,

un groupe alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle ; ou

un groupe cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, un groupe alkoxy-carbonyle inférieur, alkylthiocarbonyle, haloalkoxy-carbonyle, alkoxythiocarbonyle, haloalkoxythiocarbonyle, alkylthiothio-carbonyle ; ou

un groupe aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou bien,

R_1 et R_2 peuvent former ensemble un radical divalent, comme un groupe alkylène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle inférieurs,

R_3 est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, alkylsulfinyl, haloalkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxy-sulfonyl, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, N,N-dialkylaminoalkyle, cyanoalkyle ; ou

un groupe nitro, cyano, azido, thiocyanato, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy-carbonyle inférieur, 3-oxétanyloxy-carbonyle, alkylthiocarbonyle, haloalkoxy-carbonyle, alkoxythiocarbonyle, haloalkoxythiocarbonyle, alkylthiothiocarbonyle ; ou

un groupe alcényle, alcynyle ; ou

un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitués,

R_4 est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle ; ou

un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino,

R_5 et R_6 représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle inférieur, ou haloalkyle inférieur,

R_7 est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

R_8 est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, alcynyle, formyle, ou acyle,

R_9 est l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

5

R_{10} est un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, ou haloalkylsulfonyl, et

10

R_{11} , R_{12} sont indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

15

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques ; et les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

20

2. Composés selon la revendication 1, présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaisons :

n représente 0

Q_2 est l'atome d'oxygène, et/ou Q_3 est l'atome d'oxygène, et/ou Q_4 est l'atome d'azote, et/ou Q_5 est l'atome d'oxygène;

W est une liaison simple ou l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe $C(R_1)(R_2)$.

25

Y est l'atome d'oxygène,

Z est un groupe alkyle inférieur, un groupe cycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclopropyle, méthoxyméthyle, un groupe alcényle, de préférence allyle, un groupe arylalkyle, de préférence benzyle éventuellement substitué,

30

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, ou les radicaux cyano, trifluorométhyle, méthoxy,

35

R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle inférieur, cycloalkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, cyano, cyanoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylamino-alkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N-alkylcarbamoyle, ou N,N-dialkylcarbamoyle,

R₁ est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkylsulfinyle inférieur, haloalkylsulfinyle inférieur, alkylsulfonyl inférieur, haloalkylsulfonyl inférieur, de préférence un radical méthyle, éthyle, trifluorométhyle, méthylsulfinyle, trifluorométhylsulfinyle, méthylsulfonyl, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, ou alkoxycarbonyl inférieur,

R₄ est un groupe alkyle inférieur, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy, méthylamino, ou éthylamino,

R₅, R₆, R₈ et R₉ sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, ou propyle,

R₇ est un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, propyle, un groupe allyle, ou propargyle,

R₁₀ est un atome de chlore, un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, de préférence méthyle, un groupe alkoxy, alkylthio, de préférence méthoxy, ou méthylthio, et

R₁₁ et R₁₂ sont indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle inférieur, haloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, allyle, ou propargyle.

3. Composés selon les revendications 1 ou 2, présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaisons :

Z est le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou allyle,

R₁ est l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

R₂ est l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, cyano, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyle inférieur,

R₃ est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical trifluorométhyle, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle inférieur, N,N-dialkylcarbamoyle inférieur, ou alkoxycarbonyl inférieur.

4. Compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active selon l'une des revendications précédentes.

5. Compositions fongicides selon la revendication 4 comprenant, outre la matière active de formule (I), les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture.

6. Compositions fongicides selon l'une des revendications 4 ou 5 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.

5 7. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les semences des végétaux ou sur les feuilles des végétaux ou sur les sols où l'on fait ou où l'on souhaite faire pousser les végétaux, une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique d'au moins une matière active ou d'une composition fongicide contenant une matière active de
10 formule (I) telle que définie dans l'une des revendications 1 à 3.

8. Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non
15 phytotoxique de composé ou de composition selon l'une des revendications précédentes.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel on traite le riz, les céréales, les arbres fruitiers, la vigne et la bettrave.

20 10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel on traite le blé ou l'orge.

11. Procédé selon la revendication 8 dans lequel on traite les semences de céréales, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les
25 semences d'arbres forestiers.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.
30

13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.

35 14. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 consistant à mettre en contact un composé de formule (II) :

6. Compositions fongicides selon l'une des revendications 4 ou 5 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.

5 7. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les semences des végétaux ou sur les feuilles des végétaux ou sur les sols où l'on fait ou où l'on souhaite faire pousser les végétaux, une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique d'au moins une matière active ou d'une composition fongicide contenant une matière active de
10 formule (I) telle que définie dans l'une des revendications 1 à 3.

8. Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non
15 phytotoxique de composé ou de composition selon l'une des revendications précédentes.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel on traite le riz, les céréales, les arbres fruitiers, la vigne et la bettrave.

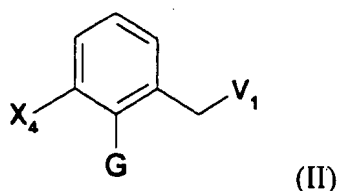
20 10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel on traite le blé ou l'orge.

11. Procédé selon la revendication 8 dans lequel on traite les semences de céréales, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les
25 semences d'arbres forestiers.

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

30 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.

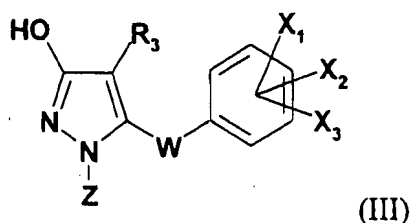
35 14. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 consistant à mettre en contact un composé de formule (II) :



dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1, X₄ ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

V₁ est un atome d'halogène, un groupe alkylsulfonate ou haloalkylsulfonate, arylsulfonate,

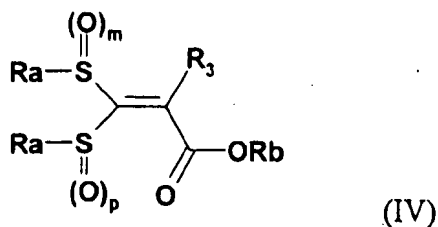
avec un composé de formule (III) :



Z, W, R₃, X₁, X₂ et X₃ ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

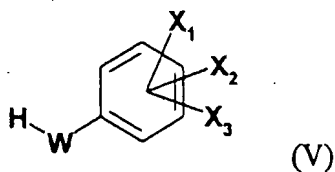
en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et 180°C ou au point d'ébullition du solvant utilisé.

les composés de formule (III) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, Z, R₃, X₁, X₂ et X₃ ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, pouvant être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IV) :



dans laquelle m = 1 ou 2, p = 0, 1 ou 2, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R₃ ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

avec successivement/simultanément, un phénol ou thiophénol de formule (V) :



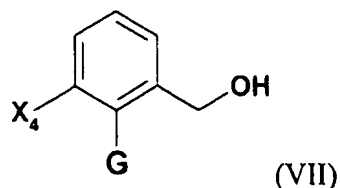
dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, X_1 , X_2 et X_3 sont tels que définis dans la revendication 1,

puis/et avec une hydrazine de formule (VI) :



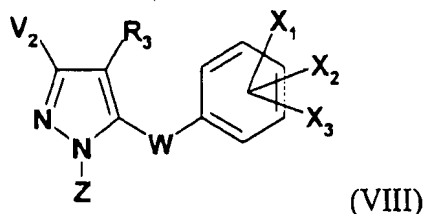
5 pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée dans la revendication 1.

15 15. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R_4 est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, X_4 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à mettre en contact d'un composé de formule (VII) :



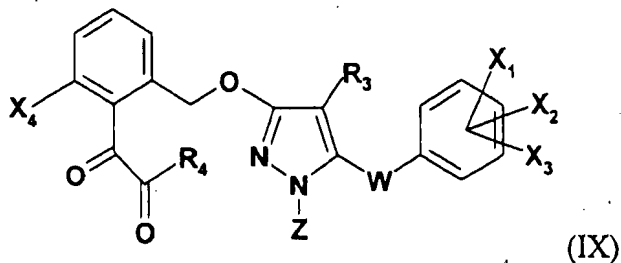
15 dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R_4 est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, X_4 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

20 avec un composé de formule (VIII) :



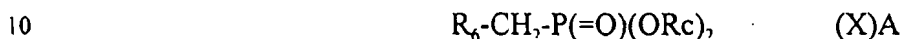
25 Z, W, R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, V_2 étant un atome d'halogène de préférence un atome de chlore, en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et 180°C ou au point d'ébullition du solvant utilisé, les proportions relatives des composés de formule (VII) et de formule (VIII) étant compris entre 0,1 et 10.

16. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 pour lesquels G est le groupe G3, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R₆ est un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact un composé de formule (IX) :



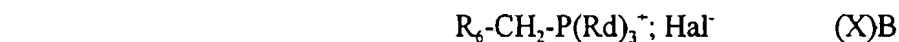
R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

avec un réactif de Wittig-Horner de formule (X)A :



R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_c étant un groupe alkyle inférieur, phényle ou benzyle,

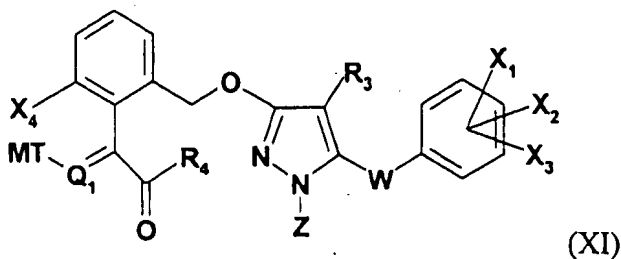
ou bien avec un réactif de Wittig de formule (X)B :



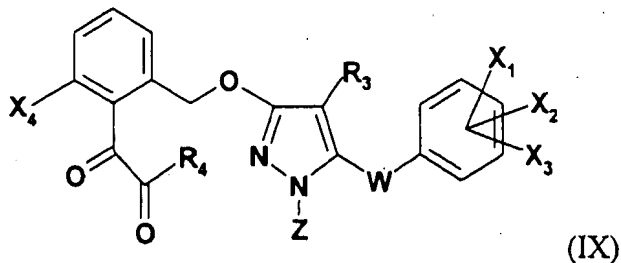
R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_d étant un groupe phényle éventuellement substitué, Hal⁻ étant un ion halogénure,

par action d'un ou plus équivalents d'une base, ou d'un dérivé organométallique dans un solvant aprotique, à une température de -78°C à 50°C.

- 20 17. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3, pour lesquels G est le groupe G1 ou G2, Q₁ étant l'atome d'azote ou le groupe CH, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R₅ est un groupe haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact d'un composé de formule (XI) :

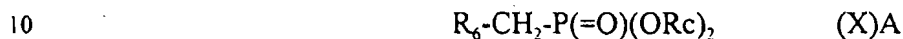


16. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3 pour lesquels G est le groupe G3, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R₆ est un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact un composé de formule (IX) :



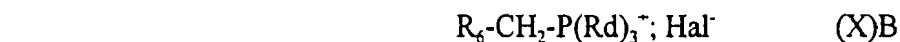
R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

avec un réactif de Wittig-Horner de formule (X)A :



R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_c étant un groupe alkyle inférieur, phényle ou benzyle,

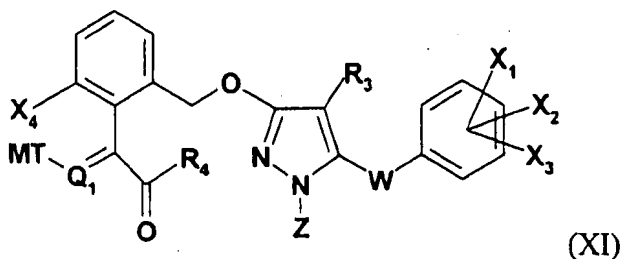
ou bien avec un réactif de Wittig de formule (X)B :



R₆ étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, R_d étant un groupe phényle éventuellement substitué, Hal⁻ étant un ion halogénure,

par action d'un ou plus équivalents d'une base, ou d'un dérivé organométallique dans un solvant aprotique, à une température de -78°C à 50°C.

- 20 17. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3, pour lesquels G est le groupe G1 ou G2, Q₁ étant l'atome d'azote ou le groupe CH, Q₂ étant l'atome d'oxygène, R₄ étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R₅ est un groupe haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact d'un composé de formule (XI) :

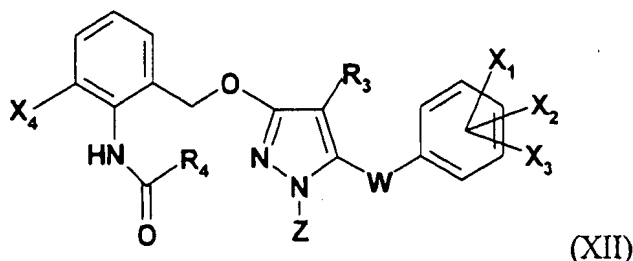


dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux, Q_1 étant l'atome d'azote ou le groupe CH, R_4 étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W, R_3 , X_1 , X_2 , X_3 et X_4 ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

avec un composé halogéné de formule $CH_q(Hal)_{4-q}$ où $q = 1$ ou 2 et Hal désigne les atomes d'halogènes identiques ou différents entre eux et dont l'un d'entre eux au moins est l'atome de chlore ou de brome,

dans un solvant aprotique dipolaire, à une température comprise entre -20°C et 250°C ou au reflux du solvant.

18. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3, pour lesquels G est le groupe G4 dans lequel $n = 1$, Q_2 étant l'atome d'oxygène, R_4 étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à faire réagir un composé de formule (XII):



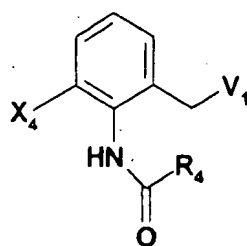
dans laquelle R_4 est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, avec un réactif de formule (XIII):



dans laquelle V_1 est un atome d'halogène, R_5 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

par action d'un ou plusieurs équivalents de base, éventuellement en présence d'un catalyseur de transfert de phase, dans un solvant aprotique, à une température de -78°C à 40°C .

19. Procédé de préparation des composés de formule (XII) selon la revendication, 18, dans laquelle R_4 est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, consistant à faire réagir un composé de formule générale (XIV) :



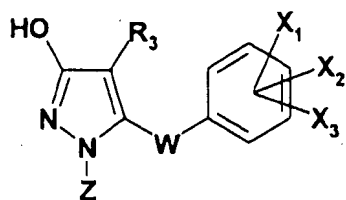
(XIV)

dans laquelle R_4 est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, X_4 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), V_1 est un atome d'halogène, un groupe alkylsulfonate, avec un composé de formule (III) selon la revendication 14, Z , W , R_1 , R_2 , R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, selon les conditions de réactions définies dans la revendication 14.

20. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3, pour lesquels G est le groupe $G1$ à $G7$ et R_4 est le groupe alkylamino ou dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à mettre en contact un composé de formule générale (I) selon la revendication 1 pour lequel G est le groupe $G1$ à $G7$ et R_4 est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, avec une alkylamine ou dialkylamine, dans un solvant alcoolique, à une température de -50°C à 100°C ou au point d'ébullition du solvant.

21. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 3, pour lesquels W est le groupe sulfoxyde (SO) ou sulfone (SO_2) et G étant l'un des groupes $G1$, $G3$, $G4$, $G6$ à $G9$, Q_2 et Q_3 étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule générale (I) selon la revendication 1 pour lesquels W est l'atome de soufre, G étant l'un des groupes $G1$, $G3$, $G4$, $G6$ à $G9$, Q_2 et Q_3 étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, au moyen d'un équivalent ou plus d'un agent d'oxydation, en présence ou non d'un catalyseur dans un solvant inerte.

22. Composés de formule (III) :



(III)

dans laquelle Z , W , R_3 , X_1 , X_2 et X_3 ont les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques ; et
les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des ces composés.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 552233
FR 9716835

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO 96 15115 A (ZENECA) * le document en entier * ---	1-22
A	WO 95 19967 A (ZENECA) * le document en entier * ---	1-22
A	WO 95 29896 A (BASF) * le document en entier * ---	1-22
A	WO 94 00436 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 6 janvier 1994 * le document en entier * ---	1-22
D,A	WO 95 34526 A (BASFAKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * -----	1-22
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07D A01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 avril 1998		Luyten, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

5